

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤1

Int. Cl.:

C 11 d, 3/28

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 23 e, 2

⑩

Offenlegungsschrift 2165834

⑪

Aktenzeichen: P 21 65 834.4

⑫

Anmeldetag: 31. Dezember 1971

⑬

Offenlegungstag: 5. Juli 1973

Ausstellungsriorität: —

⑯0

Unionspriorität

⑯1

Datum: —

⑯2

Land: —

⑯3

Aktenzeichen: —

⑯4

Bezeichnung: Waschmittel mit einem Gehalt an vergrauungsverhütenden Zusätzen

⑯6

Zusatz zu: —

⑯7

Ausscheidung aus: —

⑯7

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑯7

Als Erfinder benannt: Jakobi, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilden;
Schmadel, Edmund, Dipl.-Chem. Dr., 4020 Mettmann

DLI 2165834

ORIGINAL INSPECTED

2165834

Patent anmeldung

D 4446

Waschmittel mit einem Gehalt an vergrauungsverhütenden
Zusätzen

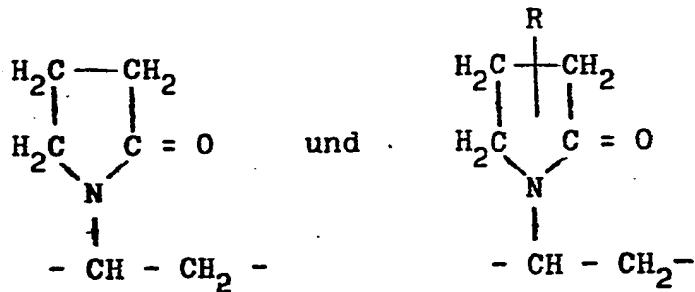
Es ist bekannt, Wasch- und Reinigungsmitteln, die grenzflächenaktive Verbindungen enthalten, Stoffe zuzusetzen, die das Schmutztragevermögen der Waschflossen verbessern. Derartige, im folgenden als Vergrauungsinhibitoren bezeichnete Stoffe verhindern eine Resorption des abgelösten Schmutzes auf den gereinigten Oberflächen. Es handelt sich dabei meist um Polymere, die entweder aus Naturstoffen, wie Cellulose, Gelatine oder Leim oder durch Polymerisation von Vinylverbindungen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Vinylazetat und Vinylpyrrolidon hergestellt werden. Auch die Polysulfonate von Vinylpolymeren sowie Polyester und Polyamide mit einem Gehalt an zur Salzbildung befähigten Carboxylgruppen wurden schon als vergrauungsinhibierende Zusätze zu Wasch- und Reinigungsmitteln empfohlen. Von den infrage kommenden Verbindungen hat jedoch nur die Carboxymethylcellulose eine größere technische Bedeutung erlangt, zumal sie in ihrer vergrauungsinhibierenden Wirkung alle bekannt gewordenen synthetischen Polymeren übertrifft. Die Carboxymethylcellulose und die Mehrzahl der genannten synthetischen Polymeren besitzen jedoch den Nachteil, daß ihre vergrauungsverhütende Wirkung auf Cellulosefasern beschränkt ist, während sie beim Waschen von synthetischem Fasermaterial, chemisch abgewandelter Cellulose oder veredelter Baumwolle weitgehend unwirksam sind. Dieser Nachteil macht sich insbesondere gegenüber weißen Textilien aus Polyester- oder Polyoleinfaser, bügelfrei ausgerüsteter Baumwolle sowie Mischgeweben aus den genannten

Synthetefasern mit Cellulosefasern bemerkbar, die beim Gebrauch trotz häufigen Waschens vergrauen und somit unansehnlich werden können. Die vorgenannten Polyester und Polyamide führen zwar zu einer wesentlichen Verbesserung, jedoch können sie im Gegensatz zu Vinylpolymeren durch stark alkalische Waschmittelsalze teilweise verseift werden.

Es bestand die Aufgabe, ein Mittel zu entwickeln, das die obengenannten Nachteile nicht besitzt.

Gegenstand der Erfindung sind Waschmittel mit einem Gehalt an mindestens einer oberflächenaktiven Waschaktivsubstanz und mindestens einem Aufbausalz aus der Klasse der Polymerphosphate, Sequestrierungsmittel und Waschalkalien sowie einer wasserlöslichen Verbindung aus der Klasse der Vinylpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß das in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% anwesende und ein Molekulargewicht von 1500 bis 20 000 aufweisende Vinylpolymere aus einem Copolymeren des N-Vinylpyrrolidons mit Alkyl-N-vinylpyrrolidon, dessen Alkylgruppe 4 bis 16 Kohlenstoffatome aufweist, im Molverhältnis 10 : 1 bis 4 : 1 besteht.

Die in den Copolymeren enthaltenen Monomereneinheiten lassen sich durch die Formeln



wiedergeben. Die Stellung der Alkylgruppe R ist nicht festgelegt, sie kann sich vielmehr in 1-, 2- oder 3-Stellung befinden. Die Alkylgruppe ist vorzugsweise geradkettig.

Die Herstellung der an sich bekannten Copolymeren kann durch Polymerisation von Gemischen aus Vinylpyrrolidon und Alkylpyrrolidon im angegebenen Molverhältnis mithilfe radikalbildender

Katalysatoren, insbesondere Peroxiden, bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C in wässriger Suspension oder in Gegenwart inerter Lösungsmittel, wie gesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Äther oder Ester, erfolgen.

Außer den vorgenannten Copolymeren enthalten die Waschmittel übliche oberflächenaktive Waschaktivsubstanzen, wie anionische, nichtionische und zwitterionische Detergentien, ferner nichtoberflächenaktive Aufbausalze, beispielsweise kondensierte Phosphate, Sequestrierungsmittel und Waschalkalien sowie ggf. weitere, in Waschmittelrezepturen übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Geeignete Waschrohstoffe sind solche vom Sulfonat- oder Sulfattyp, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, insbesondere n-Dodecylbenzolsulfonat, ferner Olefinsulfonate, wie sie beispielsweise durch Sulfonierung primärer oder sekundärer aliphatischer Monoolefine mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse erhalten werden, sowie Alkylsulfonate, wie sie aus n-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Geeignet sind ferner α -Sulfofettsäureester, primäre und sekundäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten höhermolekularen Alkoholen.

Weitere Verbindungen dieser Klasse, die ggf. in den Waschmitteln vorliegen können, sind die höhermolekularen sulfatierten Partialäther und Partialester von mehrwertigen Alkoholen, wie die Alkalosalze der Monoalkyläther bzw. der Monofettsäureester des Glycerinmonoschwefelsäureesters bzw. der 1,2-Dioxypropansulfonsäure. Ferner kommen Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten Fettsäureamiden und Alkylphenolen sowie Fettsäuretauride und Fettsäureisäthionate infrage.

Weitere geeignete anionische Waschrohstoffe sind Alkali-seifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z.B. die Natriumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Als zwitterionische Waschrohstoffe kommen Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfobetaine infrage, z.B. das β -(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-propan-1-sulfonat und β -(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

Die anionischen Waschrohstoffe können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, vorliegen. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten im Mittel 6 bis 16 Kohlenstoffatome.

Als nichtionische oberflächenaktive Waschaktivsubstanzen kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von Alkoholen, Fettsäuren und Alkylphenolen infrage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest enthalten. Besonders geeignet sind Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 15 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten. Durch Anlagerung von 3 bis 15 Mol Propylenoxid an die letztgenannten Polyäthylenglykoläther oder durch Überführen in die Acetale werden Waschmittel erhalten, die sich durch ein besonders geringes Schaumvermögen auszeichnen.

BAD ORIGINAL
- 5 -

Weitere geeignete nichtionische Waschrohstoffe sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die ggf. auch äthoxyliert sein können, sind verwendbar.

Zu den Aufbausalzen zählen die Tripolyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtriphosphat. Die Triphosphate können auch im Gemisch mit höher kondensierten Phosphaten, wie Tetraphosphaten, oder ihren Hydrolyseprodukten, wie sauren oder neutralen Pyrophosphaten, vorliegen.

Die kondensierten Phosphate können auch ganz oder teilweise durch organische, komplexierend wirkende Aminopolycarbonsäuren ersetzt sein. Hierzu zählen insbesondere Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und Äthylendiaminetetraessigsäure. Geeignet sind ferner die Salze der Diäthylentriamino-pentaessigsäure sowie der höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäuren. Diese Homologe können beispielsweise durch Polymerisation eines Esters, Amids oder Nitrils des N-Essigsäureaziridins und anschließende Verseifung zu carbonsäuren Salzen oder durch Umsetzung von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 mit chlor-essigsäuren oder bromessigsäuren Salzen in alkalischem Milieu hergestellt werden. Weitere geeignete Aminopoly-

carbonsäuren sind Poly-(N-bernsteinsäure)-äthylenimine und Poly-(N-tricarballylsäure)-äthylenimine vom mittleren Molekulargewicht 500 bis 500 000, die analog den N-Essigsäurederivaten erhältlich sind.

Weiterhin können komplexierend wirkende polyphosphonsäure Salze anwesend sein, z.B. die Alkalosalze von Aminopolyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Methylenphosphonsäure, Äthylendiphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexierungsmittel sind verwendbar.

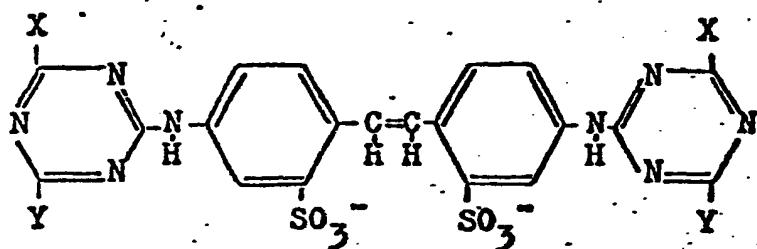
Als Waschalkalien kommen z.B. Alkalisilikate infrage, insbesondere Natriumsilikat, in dem das Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 1 : 3,5 bis 1 : 1 beträgt. Weiter geeignete Waschalkalien sind Carbonate, Bicarbonate und Borate des Natriums oder Kaliums. Die Menge der alkalisch reagierenden Stoffe einschließlich der Alkalisilikate und Phosphate soll so bemessen sein, daß der pH-Wert einer gebrauchsfähigen Lauge für Grobwäsche 9 bis 12 für Feinwäsche 6 bis 9 beträgt.

Als weiterer Mischungsbestandteil kommen Sauerstoff abgebende Bleichmittel, wie Alkaliperborate, -percarbonate, -perpyrophosphate und -persilikate sowie Harnstoffperhydrat infrage. Bevorzugt wird Natriumperborat-tetrahydrat verwendet. Zwecks Stabilisierung der Perverbindingen können die Mittel Magnesiumsilikat enthalten, beispielsweise in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Perborat. Zur Textilwäsche bei Temperaturen unterhalb 70°C anzuwendende Mittel, sogenannte Kaltwaschmittel können Bleichaktivatoren aus der Klasse der N- und O-Acylverbindungen, insbesondere Tetra-

BAD ORIGINAL

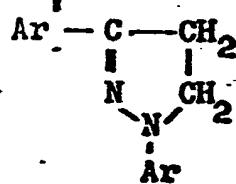
acetyläthylendiamin oder Tetraacetylglykouril, als Pulverbestandteil enthalten. Die aus dem Bleichaktivator oder aus der Perverbindung bestehenden Pulverpartikel können mit Hüllsubstanzen, wie wasserlöslichen Polymeren, Fettsäuren oder aufgranulierten Salzen, wie Alkalisilikaten, Natriumsulfat oder Dinatriumhydrogenphosphat, überzogen sein, um eine Wechselwirkung zwischen der Perverbindung und dem Aktivator während der Lagerung zu vermeiden.

Die Waschmittel können ferner optische Aufheller enthalten, insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze der Formel:



in der X und Y die folgende Bedeutung haben: NH_2 , $\text{NH}-\text{CH}_3$, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_2$, Morpholino, Dimethylmorpholino, $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$, OCH_3 , Cl , wobei X und Y gleich oder ungleich sein können. Besonders geeignet sind solche Verbindungen, in denen X eine Anilino- und Y eine Diäthanolamino- oder Morpholinogruppe darstellen.

Weiterhin kommen optische Aufheller vom Typ der Diarylpypyrazoline nachstehender Formel infrage:



In dieser Formel bedeuten Ar und Ar' Arylreste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphtyl, die weitere Substituenten tragen können, wie Hydroxy-, Alkoxy-, Hydroxyalkyl-, Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Carboxyl-, Sulfonsäure- und Sulfonamidgruppen oder Halogenatome. Bevorzugt wird ein 1,3-Diarylpyrazolinderivat verwendet, in dem der Rest Ar eine p-Sulfonamidophenylgruppe und der Rest Ar' eine p-Chlorphenylgruppe darstellt. Weitere geeignete Weißtöner sind solche vom Typ der Naphthotriazolstilbensulfonate, Äthylen-bis-benzimidazole, Äthylen-bis-benzoxazole, Thiophen-bis-benzoxazole, Dialkylaminocumarine und des Cyanoanthracens. Auch Gemische von optischen Aufhellern sind verwendbar.

Die Mittel können ferner Enzyme aus der Klasse der Proteinase, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische enthalten. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe verwendet, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionische Waschaktivsubstanzen relativ beständig sind und auch bei Temperaturen 50° und 70° noch nicht nennenswert inaktiviert werden.

Weitere Bestandteile, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat, bacteriostatische Stoffe, wie halogenierte Phenoläther und -thioäther, halogenierte Carbanilide und Salicylanilide sowie halogenierte Diphenylmethane, ferner Farb- und Duftstoffe.

Flüssige Mittel können außerdem hydrotrope Substanzen und Lösungsmittel enthalten, wie Alkalosalze der Benzol-Toluol- oder Xyloolsulfonsäure, Harnstoff, Glycerin, Polyglycerin, Di- oder Triglykol, Polyäthylenglykol, Äthanol, i-Propanol und Ätheralkohole.

Gegebenenfalls können die Waschmittel noch bekannte Schaumdampfungsmittel enthalten, wie gesättigte Fettsäuren oder deren Alkalimetallseifen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen, höhermolekulare Fettsäureester bzw. Triglyceride oder Trialkylmelamine.

Zur weiteren Steigerung des Schmutztragevermögens können noch weitere bekannte Vergrauungsinhibitoren, insbesondere Natriumcelluloseglykolat (Carboxymethylcellulose) zugesetzt werden. Die gemeinsame Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymeren und des Celluloseglykolats ist insbesondere bei der Reinigung von Textilien aus Cellulosefasern und Synthesefasern enthaltenden Mischgeweben von Vorteil.

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Waschmittel hängt weitgehend von deren Einsatzgebiet ab. Der Gehalt an den erfindungsgemäß zu verwendenden Vergrauungsinhibitoren beträgt in den zusammengesetzten Waschmitteln 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gewichtsprozent. Die Differenz von 90 bis 99,9, vorzugsweise 95 bis 99,8 Gewichtsprozent entfällt auf sonstige Waschmittelbestandteile, deren quantitative Zusammensetzung folgendem Schema entsprechen kann (Angaben in Gewichtsprozent):

1 bis 40 % mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen,

10 bis 80 % mindestens eines nichtoberflächenaktiven, reinigungsverstärkend bzw. komplexierend wirkenden Aufbausalzes,

10 bis 50 % einer Perverbindung, insbesondere kristallwasserhaltiges oder wasserfreies Natriumperborat, sowie deren Gemische mit Stabilisatoren und Aktivatoren, 0,1 bis 20 % sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die Waschaktivsubstanzen können bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 70 % aus Verbindungen vom Sulfonat- und bzw. oder Sulfattyp, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 40 % aus nichtionischen Verbindungen vom Polyglykoläthertyp und bis zu 100 %, vorzugsweise 10 bis 50 % aus Seife bestehen. Die Aufbausalze können bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 95 % aus Alkalimetalltriphosphaten und deren Gemischen mit Alkalimetallpyrophosphaten, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 50 % aus einem Alkalimetallsalz eines Komplexierungsmittels aus der Klasse der Polyphosphonsäuren, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminetetraessigsäure und bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 75 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Alkalimetallsilikate, Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallborate zusammengesetzt sein.

Zu den sonstigen Hilfs- und Zusatzstoffen zählen neben den optischen Aufhellern insbesondere die Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge bis zu 5 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 3 % anwesend sein können, ferner die Enzyme, die in einer Menge bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 % vorliegen können und die Carboxymethylcellulose, deren Anteil bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 %, betragen kann.

Beispiele

Die vergrauungsinhibierende Wirkung der in den folgenden Beispielen beschriebenen Verbindungen wurde nach der bekannten "Soil-Redeposition"-Methode geprüft [vergl. H. STÜPEL "Textil-Praxis" Bd. 3, Seite 264 (1954)]. Dabei werden in einer Laborwaschmaschine (Launder-Ometer[®], ATLAS, Chicago USA) jeweils 4 Läppchen aus dem zu untersuchenden Gewebe von 8,3 g Gesamtgewicht zusammen mit 1,3 g eines künstlich anschmutzten Baumwollgarnes 30 Minuten bis zu dreimal gewaschen. Danach wird der Reflexionswert mit einem Photometer (Elrepho[®] der Firma CARL ZEISS, unter Verwendung des Filters Nr. 6) ermittelt.

Die zur Anschmutzung des Baumwollgarnes benutzte praxisnahe Staub/Hautfettkombination besteht aus einem Gemisch von Kaolin, Eisenoxidschwarz, Ruß und synthetischem Hautfett (aus 1/3 Fettsäuren, 1/3 Fett und 1/3 Kohlenwasserstoffen). Das Baumwollgarn enthält nach der Anschmutzung ca. 11 % Pigmente und ca. 2 % Hautfett.

Verwendet wurde ein Waschmittel der Zusammensetzung (in Gewichtsprozent):

- 8 % n-Dodecylbenzolsulfonat (Na-Salz)
- 3 % Oleylalkohol mit 10 Äthylenglykoläthergruppen
- 3 % Na-Seife aus gesättigten C₁₂-C₂₂-Fettsäuren
- 40 % Pentanatriumtriphasphat
- 22 % Natriumperborat
- 3,5 % Natriumsilikat (Na₂O:SiO₂=1:3,3)
- 2,5 % Magnesiumsilikat
- 0,2 % Na-Nitrilotriacetat
- 0,3 % optische Aufheller

Diesem Mittel wurden 4 % an Vergrauungsinhibitoren zugesetzt. Die Differenz bis 100 % entfiel auf Natriumsulfat.

Die Anwendungskonzentration der Waschmittel betrug 5 g/l, die Härte des Wassers 10°dH. Die Textilproben aus Synthesegewebe sowie die Mischgewebe aus veredelter Baumwolle und Synthesefaser wurden bei 40 bis 60°C, die aus veredelter Baumwolle bei 95°C gewaschen. Das Gewichtsverhältnis von Textilgut zu Waschflotte (Flottenverhältnis) betrug 1 : 30 bzw. 1 : 12. Nach einer Waschdauer von 30 Minuten wurden die Textilproben viermal mit destilliertem Wasser gespült. Nach drei Waschbehandlungen wurde der Weißgrad der Proben auf photometrischem Wege bestimmt. Zum Vergleich wurden Waschversuche ohne Anwendung eines Vergrauungsinhibitors durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Aus den Remissionswerten geht hervor, daß bei Anwendung der erfindungsgemäßen Polymeren in allen Versuchen eine geringere Vergrauung der Textilfasern eintritt. Wurde anstelle der erfindungsgemäßen Mittel Carboxymethylcellulose verwendet, so wurde bei den Geweben aus Synthesefasern bzw. solchen aus ausgerüsteter Baumwolle keine nennenswerte Verbesserung gegenüber dem Vergleichswert ohne Vergrauungsinhibitor erzielt, d.h. die Zunahme der Remissionswerte lag unter 1 %.

Die Abkürzung VP bedeutet Vinylpyrrolidon, MG Molekulargewicht.

BAD ORIGINAL

Henkel & Cie GmbH

Seite 13 zur Patentanmeldung D 4447

Textilmaterial Waschtemperatur Flottenvorhältnis	R e m i s s i o n		
	Copolymeres aus 90 Mol-% VP 10 Mol-% n-Hexa- decyl VP MG = 20 000	Copolymeres aus 80 Mol-% VP 20 Mol-% n-Butyl-VP MG = 19 000	Copolymeres aus 90 Mol-% VP 10 Mol-% n-Butyl-VP MG = 16 000
Baumwolle hochveredelt, 95°C 1:12	56,2	60,7	57,5
Polypropylen 95°C 1:12	23,5	30,6	31,0
Polyester 60°C 1:30	50,7	61,3	57,1
Polyacrylnitril 40°C 1:30	75,8	78,4	77,8
Mischgewebe aus Baumwolle und Polyester 95°C 1:30	72,2	71,0	74,6

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Waschmittel mit einem Gehalt an mindestens einer oberflächenaktiven Waschaktivsubstanz und mindestens einem Aufbausalz aus der Klasse der Polymerphosphate, Sequestrierungsmittel und Waschalkalien sowie einer wasserlöslichen Verbindung aus der Klasse der Vinylpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß das in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% anwesende und ein Molekulargewicht von 1500 bis 20 000 aufweisende Vinylpolymere aus einem Copolymeren des N-Vinylpyrrolidons mit Alkyl-N-vinylpyrrolidon, dessen Alkylgruppe 4 bis 16 Kohlenstoffatome aufweist, im Molverhältnis 10 : 1 bis 4 : 1 besteht.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Vinylpyrrolidon zu Vinylacetat in den Copolymeren 1 : 1 bis 3 : 7 beträgt.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-% an Carboxymethylcellulose enthalten.

BAD ORIGINAL

11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRANSLATION

85 XII 46 / 04 V 38 B.

DOS 2,165,834

Filed 31.12.1971

Henkel & Cie GmbH

Detergent composition containing anti-greying¹ additives

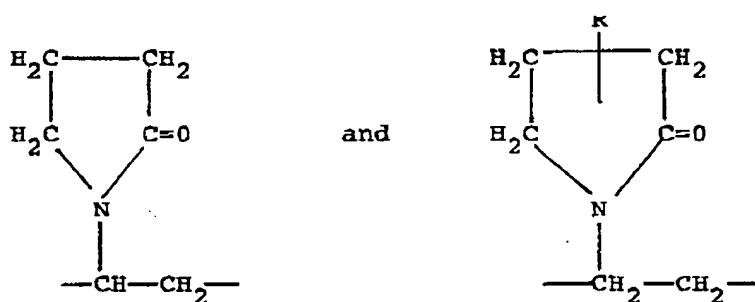
It is known to add to laundering and cleaning products containing surface-active compounds materials that improve the soil-carrying capacity of wash solutions. Such materials, hereinafter referred to as greying inhibitors, prevent the redeposition of removed soil onto cleaned surfaces. These materials are usually polymers prepared either from natural materials such as cellulose, gelatine or gum, or by polymerisation of vinyl compounds such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, vinyl acetate and vinylpyrrolidone. Vinyl polymer polysulphonates as well as polyesters and polyamides containing carboxyl groups that are capable of salt formation have also been proposed as anti-greying additives for laundering and cleaning compositions. However, of these compounds, only carboxymethylcellulose has achieved any kind of significance, since its anti-greying action is superior to that of all the known synthetic polymers. Carboxymethylcellulose and the majority of the aforesaid synthetic polymers however have the disadvantage that their anti-greying action is limited to cellulose fibres and that they are largely ineffective when used to launder synthetic fibre fabrics, chemically-modified cellulose or treated cotton. This disadvantage is particularly marked with white fabrics made of polyester or polyolefin fibres, cotton with a non-iron finish, and mixed fabrics made from these synthetic fibres and cellulose fibres, which even if frequently washed undergo greying and so become unsightly. Although the aforesaid polyester and polyamide compounds give a much improved result they can, unlike vinyl polymers, be partially saponified by strongly alkaline detergent salts.

Thus there existed the need for a composition without the aforesaid disadvantages.

¹ Also "antiredeposition"

Accordingly therefore this invention relates to detergent compositions containing at least one surfactant detergent active and at least one builder salt of the class of polymer phosphates, sequestering agents and laundry alkalies, as well as a water-soluble compound of the class of vinyl polymers, characterized in that the vinyl polymer which is present in an amount of from 0.1 to 10% by weight and has a molecular weight of from 1,500 to 20,000 is a copolymer of N-vinylpyrrolidone and alkyl-N-vinylpyrrolidone wherein the alkyl group contains from 4 to 16 carbon atoms, in a molar ratio of from 10:1 to 4:1.

The monomer units present in the copolymer may be represented by the following formulae



The position of the alkyl group R is not fixed and it may occupy the 1, 2 or 3-position. The alkyl group is preferably a straight-chain alkyl group.

These per se known copolymers can be prepared by polymerising mixtures of vinyl pyrrolidone and alkyl pyrrolidone in the stated mole ratio using radical-forming catalysts in particular peroxides at temperatures between 0 and 120 °C in aqueous suspension or in the presence of inert solvents such as saturated or aromatic hydrocarbons, halohydrocarbons, ethers or esters.

Apart from the above-stated copolymers, the detergent compositions contain conventional active detergents such as anionic, nonionic and

zwitterionic detergents, as well as non-surfactant builder salts for example condensed phosphates, sequestering agents and laundry alkalies and optionally other assistants and additives normally used in detergent formulations.

Useful laundry raw materials are of the sulphonate or sulphate type for example alkylbenzenesulphonates and more particularly n-dodecylbenzenesulphonate, as well as olefin sulphonates such as are for example obtained by sulphonating primary or secondary aliphatic mono-olefins with gaseous sulphur trioxide followed by alkaline or acid hydrolysis, further alkylsulphonates such as those obtained from n-alkanes by sulphochlorination or sulphoxidation followed by hydrolysis or neutralisation or by bisulphite addition to olefins. Also useful are alpha-sulphofatty acid esters, primary and secondary alkyl sulphates as well as the sulphates of ethoxylated or propoxylated higher alcohols.

Other compounds of this class which can optionally be present in the detergent compositions include the higher sulphated partial ethers and partial esters of polyhydric alcohols such as the alkali metal salts of the monoalkyl ethers or the monofatty acid esters of glyceryl monosulphuric acid ester or 1,2-dioxypropanesulphonic acid. Also useful are the sulphates of ethoxylated or propoxylated fatty acid amides and alkylphenols as well as fatty acid taurides and fatty acid isethionates.

Other useful detergent anionic raw materials include the alkali metal soaps of natural or synthetic fatty acids for example the sodium soaps of coconut, palm kernel or tallow fatty acids. Useful zwitterionic detergent raw materials include alkylbetaines and in particular alkylsulphobetaines for example 3-(N,N-dimethyl-N-alkylammonium)propane-1-sulphonate and 3-(N,N-dimethyl-N-alkylammonium)-2-hydroxy propane-1-sulphonate.

The anionic detergent raw materials can be present in the form of their sodium, potassium and ammonium salts or as the salts of organic bases such as mono, di or triethanolamine. Where the aforesaid anionic and

zwitterionic compounds contain an aliphatic hydrocarbon radical, the latter is preferably straight-chain and contains from 8 to 22 carbon atoms. In the case of compounds containing an arylaliphatic group, the preferably non-branched alkyl chains contain on average between 6 and 16 carbon atoms.

Useful nonionic surfactant detergent actives primarily include the polyglycol ether derivatives of alcohols, fatty acids and alkylphenols containing from 3 to 30 glycol ether groups and from 8 to 20 carbon atoms in the hydrocarbon chain. Especially useful are polyglycol ether derivatives wherein the number of ethylene glycol ether groups is from 5 to 15 and the hydrocarbon groups are derived from straight-chain primary alcohols containing from 12 to 18 carbon atoms or from alkylphenols containing a straight-chain alkyl group containing from 6 to 14 carbon atoms. Detergent compositions that are particularly low-sudsing are obtained by the addition of from 3 to 15 moles of propylene oxide to the last-mentioned polyethylene glycol ethers or by conversion to the acetals.

Other useful nonionic detergent raw materials include water-soluble polyethylene oxide adducts, containing from 20 to 250 ethylene glycol ether groups and from 10 to 100 propylene glycol ether groups, of polypropylene glycol, ethylene diaminopolypropylene glycol and alkyl polypropylene glycol with from 1 to 10 carbon atoms in the alkyl chain. The aforesaid compounds usually contain from 1 to 5 ethylene glycol units per propylene glycol unit. Also useful are nonionic compounds of the amine oxide and sulphoxide type which optionally can also be ethoxylated.

The builder salts include the tripolyphosphates in particular pentasodium tripolyphosphate. The triphosphates can also be used in admixture with higher condensed phosphates such as the tetraphosphates or their hydrolysis products such as acid or neutral pyrophosphates.

The condensed phosphates can be partially or wholly replaced by organic complexing aminopolycarboxylic acids. These include in particular the alkali metal salts of nitrilotriacetic acid and ethylenediamino-

tetraacetic acid. Also suitable are the salts of diethylenetriaminopentaacetic acid and the higher homologues of the aforesaid aminopolycarboxylic acids. These homologues can for example be obtained by polymerising an ester, amide or nitrile of N-acetic acid aziridine followed by saponification to the carboxylate salts, or by reacting polyamines having a molecular weight of from 500 to 10,000 with chloroacetate or bromoacetate salts in alkaline medium. Other suitable aminopolycarboxylic acids are poly-(N-succinic acid)-ethyleneimines and poly-(N-tricarballylic acid)-ethyleneimines having a mean molecular weight of from 500 to 500,000 which can be prepared in a manner similar to the preparation of the N-acetic acid derivatives.

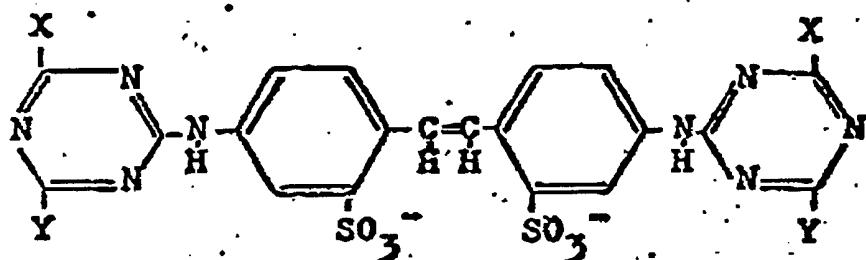
Complexing polyphosphonate salts can also be used, for example the alkali metal salts of aminopolyphosphonic acids, in particular aminotri-(methylenephosphonic acid), 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, methylenephosphonic acid, ethylenediphosphonic acid, and salts of the higher homologues of the aforesaid polyphosphonic acids. Mixtures of the said complexing agents can also be used.

The laundry alkalies include for example the alkali silicates in particular sodium silicate having a NaO .sio 2 ratio of from 1:3.5 to 1:1. Other suitable laundry alkalies are sodium and potassium carbonates, bicarbonates and borates. The quantity of materials that are alkaline in reaction including the alkali silicates and phosphates must be such that the pH of a user solution is from 9 to 12 for a heavy-duty wash and from 6 to 9 for a fine wash.

Other components include oxygen-releasing bleaches such as alkali metal perborates, percarbonates, perpyrophosphates and persilicates, as well as urea perhydrate. Sodium perborate tetrahydrate is preferred. In order to stabilise the percompounds the compositions can contain magnesium silicate for example in amounts of from 3 to 20% by weight, calculated on the amount of perborate. Compositions intended for fabric laundry use at temperatures below 70°C, in other words low-temperature detergents, can contain bleach activators in the class of N- and O-acyl compounds in particular tetraacetylenehydiamine or tetraacetyl-glycoluril as a powder component. The powder particles consisting of

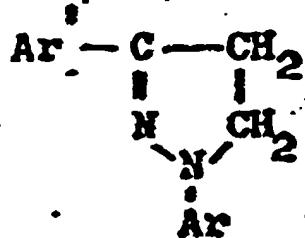
bleach activator or percompound can be coated with coating substances such as water-soluble polymers, fatty acids, or salts granulated thereonto such as alkali silicates, sodium sulphate, or disodium hydrogenphosphate, in order to prevent interaction between the percompound and the activator during storage.

The detergent compositions can also contain optical brighteners, in particular derivatives of diaminostilbene disulphonic acid or their alkali metal salts having the formula:



in which X and Y represent the following: NH₂, NH-CH₃, NH-CH₂-CH₂OH, CH₃-N-CH₂-CH₂-OH, N(CH₂-CH₂OH)₂, morpholino, dimethylmorpholino, NH-C₆H₅, NH-C₆H₄-SO₃H, OCH₃, Cl, wherein X and Y can be the same or different. Especially suitable are compounds in which X is an anilino and Y a diethanolamino or morpholino group.

Also useful are optical brighteners of the diarylpyrazoline type, having the formula



In this formula, Ar and Ar' are aryl groups such as phenyl, diphenyl or naphthyl that can carry other substituents such as hydroxy, alkoxy, hydroxyalkyl, amino, alkylamino, acylamino, carboxyl, sulphonic acid and sulphonamide groups or halogen atoms. Preferably there is used a 1,3-diarylpyrazoline derivative wherein the radical Ar is a p-sulphonamidophenyl group and the radical Ar' is a p-chlorophenyl group. Other suitable whiteners are those of the type including naphthotriazole stilbenesulphonates, ethylene-bis-benzimidazole, ethylene-bis-benzoxazole, thiophene-bis-benzoxazole, dialkylaminocoumarin, and cyanoanthracene. Mixtures of optical brighteners are also useful.

The compositions can also contain enzymes of the class comprising proteases, lipases and amylases or mixtures thereof. Especially useful are enzyme active substances obtained from bacterial strains or fungi such as *Bacillus subtilis* and *Streptomyces*² *griseus* which are relatively resistant to alkali, percompounds and anionic detergent actives and which are not inactivated to any significant extent at temperatures of between 50 and 70°C.

² Translator's note: sic. *Streptomyces*?

Other components that can be present in the compositions of the invention are neutral salts in particular sodium sulphate, bacteriostatic substances such as halogenated phenol ethers and thioethers, halogenated carbanilides and salicylanilides as well as halogenated diphenylmethanes, as well as colour and perfumes.

Liquid compositions can also contain hydrotropic substances and solvents such as the alkali salts of benzene-, toluene- or xylene-sulphonic acid, urea, glycerol, polyglycerol, di or triglycol, polyethylene glycol, ethanol, isopropanol and ether alcohols.

The detergent compositions can also optionally contain known suds-suppressing agents such as saturated fatty acids or their alkali metal soaps containing from 20 to 24 carbon atoms, higher fatty acid esters or triglycerides or trialkyl melamines.

In order to improve still further the soil-carrying power of the compositions, other known greyness-inhibitors can be used, in particular sodium cellulose glycolate (carboxymethylcellulose). The simultaneous use of the copolymers of the invention and cellulose glycolate is advantageous in particular for laundering fabrics made of cellulose fibres and fabric blends containing synthetic fibres.

The qualitative and quantitative composition of the detergent composition depends largely on its intended use. The quantity of anti-greying agents in accordance with the invention is from 0.1 to 10 and preferably from 0.2 to 5% by weight in the finished compositions.

The balance of 90-99.9 wt-% and preferably 95-99.8 wt-% is constituted by the other detergent components whose quantitative composition can be as follows (all quantities in percent by weight):
From 1 to 40% of at least one compound selected from the class of anionic, nonionic and zwitterionic active detergents;
From 10 to 80% of at least one non-surfactant, wash-enhancing or complexing builder salt;

From 10 to 50% of a percompound in particular hydrated or anhydrous sodium perborate, as well as admixtures thereof with stabilisers and activators;

From 0.1 to 20% of other assistants and additives.

The active detergents can consist to the extent of up to 100% and preferably from 5 to 70% of compounds of the sulphonate and/or sulphate type, up to 100% preferably from 5 to 40% of nonionic compounds of the polyglycol ether type and up to 100% preferably from 10 to 50% of soap. The builders can be constituted to the extent of up to 100% and preferably from 25 to 95% of alkali metal tripolyphosphates and mixtures thereof with alkali metal pyrophosphates, up to 100% and preferably from 5 to 50% of an alkali metal salt of a complexing agent in the class of polyphosphonic acids, nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, and up to 100% and preferably from 5 to 75% of at least one compound selected from the group comprising alkali metal silicates, alkali metal carbonates and alkali metal borates.

The remaining assistant and additive substances, apart from the optical brighteners, also include in particular suds suppressors which can be present in the compositions of the invention in an amount of up to 5% and preferably in an amount of from 0.2 to 3%, enzymes which can be present in an amount up to 5% and preferably from 0.2 to 3%, and carboxymethylcellulose which can be present in amount of up to 5% and preferably from 0.2 to 3%.

Examples

The anti-greying action of the compounds described in the Examples following hereinbelow was tested by the known "soil-redeposition" method [cf. H. Stúpel, "Textil-Praxis" Vol. 3, page 264 (1954)]. In a laboratory washing machine (Launder-O-Meter®, Atlas, Chicago USA) 4 test-pieces made from the fabric to be tested weighing a total of 8.3 g, were washed three times for 30 minutes together with 1.3 g of an artificially soiled cotton yarn. After washing, the reflectance was measured with a photometer (Elrepho® ex Carl Zeiss, using a No. 6 filter).

The dust/skin grease combination used as a realistic soiling material was a mixture of kaolin, iron oxide black, soot and synthetic skin grease (one-third fatty acids, one-third grease and one-third hydrocarbons). After soiling, the cotton yarn contained about 11% of pigments and about 2% skin grease.

The detergent product used had the following composition (in wt-%)

8% n-dodecylbenzenesulphonate (Na salt)
3% oleyl alcohol with 10 ethylene glycol ether groups
3% sodium soap of saturated C₁₂-C₂₂ fatty acids
40% pentasodium tripolyphosphate
22% sodium perborate
3.5% sodium silicate (Na₂:SiO₂ = 1:3.3)
2.5% magnesium silicate
0.2% sodium nitrilotriacetate
0.3% optical brighteners

To this composition there were added 4% of greying inhibitors. The balance to 100% was made up with sodium sulphate.

The use concentration of the composition was 5 g/l and the water hardness was 10 °German Hardness. The fabric specimens made from synthetic fibres and the mixed fabric of treated cotton and synthetic fibres were washed at 40-60 °C and the treated cotton specimen was washed at 95 °C. The weight ratio of fabric to wash solution (bath ratio) was 1:30 and 1:12. After washing for a period of 30 minutes, the fabric specimens were rinsed four times with distilled water. After three washes, the whiteness of the specimens was determined photometrically. For comparative purposes washing tests were carried out omitting the greyness inhibitor. The results are set out in the Table following hereinbelow.

It is evident from the reflectance values that when the polymers of the invention were used, less greying of fabric fibres was obtained in all tests. When carboxymethyl cellulose was used instead of the agents of the invention, no noteworthy improvement was recorded over the control value obtained without the greying inhibitor on fabrics made of synthetic fibres or treated cotton, in other words the increase in the reflectance values was less than 1%.

The abbreviation VP is used for vinylpyrrolidone and MW for molecular weight.

REFLECTANCE

Fabric	Copolymer of 90 mol-% VP 10 mol-% n-hexadecyl VP	Copolymer of 80 mol-% VP 20 mol-% n-butyl-VP	No additive
Wash temp.	MW = 20,000	MW = 19,000	MW = 16,000
Bath ratio			
Cotton, High grade finish 95°C 1:12	56.2	60.7	57.5
Polypropylene 95°C 1:12	23.5	30.6	31.0
Polyester 60°C 1:30	50.7	61.3	57.1
Polyacrylonitrile 40 °C 1:30	75.8	78.4	77.8
Mixed cotton & polyester fabric 95°C 1:30	72.2	71.0	71.7
		74.6	70.8

Claims

1. Detergent compositions containing at least one surfactant active detergent and at least one builder salt selected from the group comprising polymeric phosphates, sequestering agents and laundry alkalies, as well as a water-soluble compound of the vinyl polymer class, characterized in that the vinyl polymer which is present in amounts of from 0.1 to 10% by weight and which has a molecular weight of from 1,500 to 20,000 is a copolymer of N-vinylpyrrolidone and alkyl-N-vinylpyrrolidone wherein the alkyl group contains from 4 to 16 carbon atoms, in a mole ratio from 10:1 to 4:1.
2. Detergent compositions according to Claim 1 characterized in that the mole ratio of vinylpyrrolidone to vinyl acetate in the copolymers is from 1:1 to 3:7.
3. Detergent compositions according to Claims 1 and 2 characterized in that they contain up to 5% by weight and preferably from 0.2 to 3% by weight of carboxy methyl cellulose.

THIS PAGE BLANK (USPTO)